

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2006-503170

(P2006-503170A)

(43) 公表日 平成18年1月26日(2006.1.26)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 8 G 18/38 (2006.01)	C O 8 G 18/38 Z	4 J O 3 4

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2005-501145 (P2005-501145)	(71) 出願人	501315876
(86) (22) 出願日	平成15年10月10日 (2003.10.10)		ユニバーシティ オブ コネチカット
(85) 翻訳文提出日	平成17年6月9日 (2005.6.9)		アメリカ合衆国 コネチカット 0603
(86) 国際出願番号	PCT/US2003/032059		0-6207 ファーミントン ファーミ
(87) 国際公開番号	W02004/033515		ントン・アベニュー 263
(87) 国際公開日	平成16年4月22日 (2004.4.22)	(74) 代理人	100075258
(31) 優先権主張番号	60/418,023		弁理士 吉田 研二
(32) 優先日	平成14年10月11日 (2002.10.11)	(74) 代理人	100096976
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 石田 純
(31) 優先権主張番号	60/419,506	(72) 発明者	マザー パトリック ティ
(32) 優先日	平成14年10月18日 (2002.10.18)		アメリカ合衆国 コネチカット ストアー
(33) 優先権主張国	米国 (US)		ズ トーマス ドライブ 5
(31) 優先権主張番号	60/466,401		
(32) 優先日	平成15年4月29日 (2003.4.29)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ナノ構造ハードセグメントを持つ半結晶質熱可塑性ポリウレタンに基づく形状記憶ポリマー

(57) 【要約】

ハード及びソフトセグメントの交互配列を有し、ナノ構造の多面体オリゴマーシルセスキオキサジオールを連鎖延長剤として使用してSMPを構成する結晶質ハードセグメントを形成させる熱可塑性ポリウレタン。該ポリウレタンは、ポリオール、連鎖延長剤のジヒドロキシ末端POSS及びジイソシアネートを反応させることによって形成される。該ポリウレタンは、例えば医療用の重要品、薬物送達マトリックス、高吸収性ヒドロゲル、コーティング、接着剤、温度及び湿度センサなどを含む多数の用途を有する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

熱可塑性ポリウレタン形状記憶ポリマーの製造法であって、

- (A) ポリオールと、
- (B) POSS連鎖延長剤と、
- (C) ジイソシアネートと

をワンステップで反応させることを含むことを特徴とする方法。

【請求項 2】

前記ポリオールが、ポリエチレングリコール (PEG)、ポリカプロラクトン (PCL)、ポリシクロオクテン (PCO)、トランス-1, 4-ブタジエン、トランスイソプレン、ポリノルボルネンジオール及びポリメタクリレートコポリマーからなる群から選ばれる部材であることを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

10

【請求項 3】

前記ポリオールが、ポリエチレングリコール、ポリカプロラクトン、ポリシクロオクテン、トランス-1, 4-ブタジエン及びトランスイソプレンからなる群から選ばれる部材であり、半結晶質であることを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

前記ポリオールが、20～80℃の範囲のT_gを有するアモルファスジオールであり、ポリノルボルネンジオール及びポリメタクリレートコポリマージオールからなる群から選ばれる部材であることを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

20

【請求項 5】

前記 POSS連鎖延長剤が、TMP シクロペンチルジオール-POSS、TMP シクロヘキシルジオール-POSS、TMP イソブチルジオール-POSS、トランス-シクロヘキサンジオールシクロヘキサン-POSS 及びトランスシクロヘキサンジオールイソブチル-POSS からなる群から選ばれる部材であることを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】

前記ジイソシアネートが、4, 4'-ジフェニルメチレンジイソシアネート、トルエン-2, 4-ジイソシアネート (TDI)、トルエン-2, 6-ジイソシアネート、ヘキサメチレン-1, 6-ジイソシアネート (HDI)、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート (MDI)、イソホロンジイソシアネート (IPDI)、及び水素化 4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート (H12MDI) からなる群から選ばれる部材であることを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

30

【請求項 7】

前記ジイソシアネートが 4, 4'-ジフェニルメチレンジイソシアネートであることを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 8】

前記ポリオールが、ポリエチレングリコール、ポリカプロラクトン、ポリシクロオクテン、トランス-1, 4-ブタジエン及びトランスイソプレンからなる群から選ばれる部材であり、前記 POSS連鎖延長剤が、TMP シクロペンチルジオール-POSS、TMP シクロヘキシルジオール-POSS、TMP イソブチルジオール-POSS、トランス-シクロヘキサンジオールシクロヘキサン-POSS 及びトランスシクロヘキサンジオールイソブチル-POSS からなる群から選ばれる部材であり、そして前記ジイソシアネートが 4, 4'-ジフェニルメチレンジイソシアネートであることを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

40

【請求項 9】

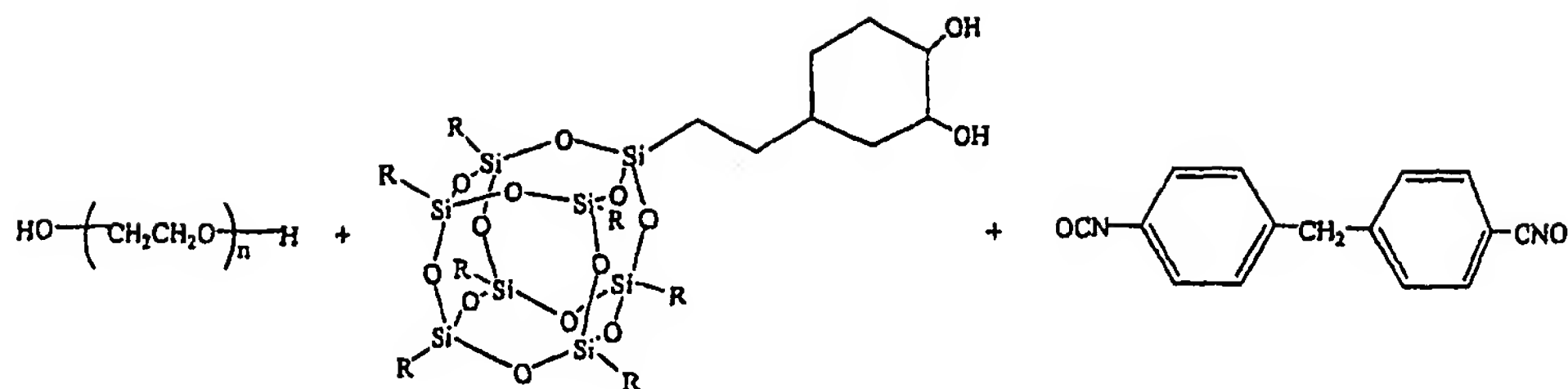
前記反応が、触媒としてジブチル錫ジラウレートの存在下で実施されることを特徴とする、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 10】

前記反応が、以下の反応スキーム：

50

【化 1】



R=イソブチル

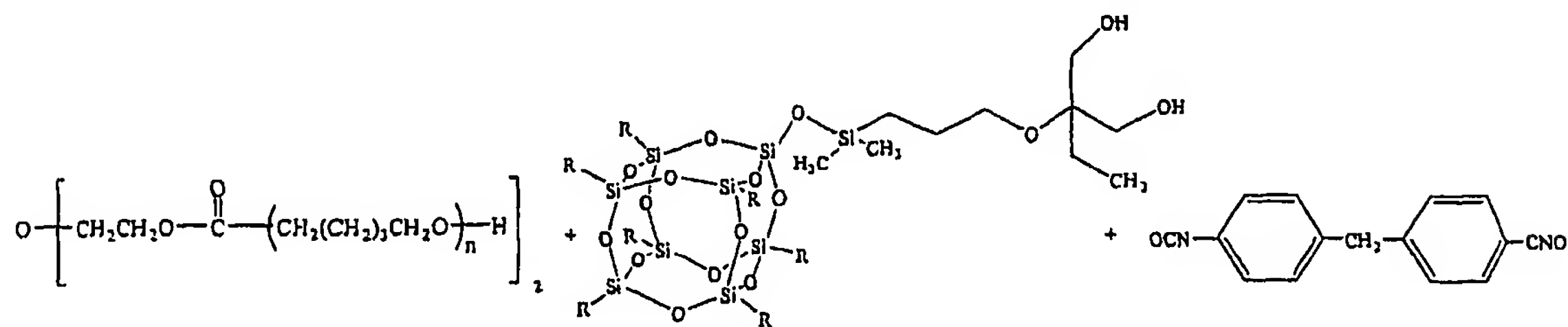
10

に従って実施されることを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 1】

前記反応が、以下の反応スキーム：

【化 2】



R=イソブチル

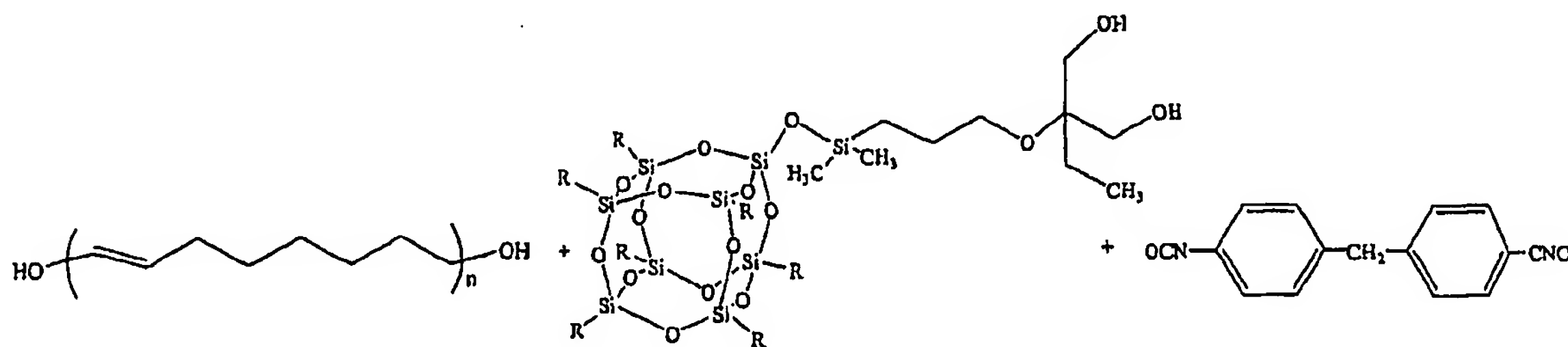
20

に従って実施されることを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 2】

前記反応が、以下の反応スキーム：

【化 3】



R=イソブチル

30

に従って実施されることを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 3】

請求項 1 に記載の方法によって製造されることを特徴とする熱可塑性ポリウレタン形状記憶ポリマー。

40

【請求項 1 4】

請求項 8 に記載の方法によって製造されることを特徴とする熱可塑性ポリウレタン形状記憶ポリマー。

【請求項 1 5】

請求項 9 に記載の方法によって製造されることを特徴とする熱可塑性ポリウレタン形状記憶ポリマー。

【請求項 1 6】

請求項 10 に記載の方法によって製造されることを特徴とする熱可塑性ポリウレタン形状記憶ポリマー。

50

【請求項 17】

請求項 11 に記載の方法によって製造されることを特徴とする熱可塑性ポリウレタン形状記憶ポリマー。

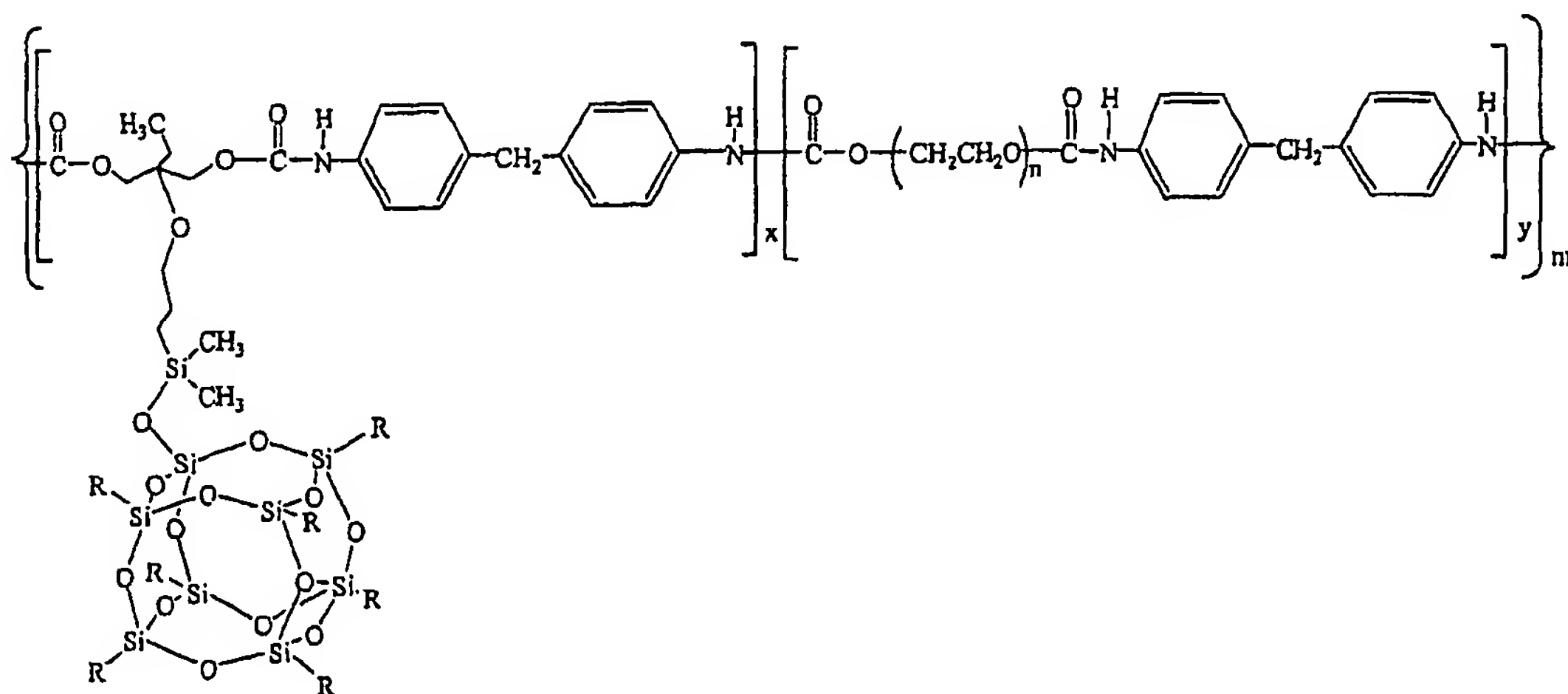
【請求項 18】

窒化ホウ素、シリカ、二酸化チタン、モンムリナイト (montmullinite)、粘土、ケブラー、ステープル、窒化アルミニウム、バリウム及びオキシ炭酸ビスマスからなる群から選ばれる部材であるフィラーを含有することを特徴とする、請求項 1 による熱可塑性ポリウレタン形状記憶ポリマー。

【請求項 19】

式：

【化 4】



を有し、式中、X : Y の比率が 1 ~ 20 であり、ポリオール の重合度が $1 < n < 1000$ であり、そして総重合度が $2 < m < 100$ であることを特徴とする、熱可塑性ポリウレタン形状記憶ポリマー。

【発明の詳細な説明】

【関連出願の相互参照】

【0001】

本願は、仮出願第 60 / 418, 023 号 (2002 年 10 月 11 日出願)、第 60 / 466, 401 号 (2003 年 4 月 29 日出願) ; 出願第 60 / 419, 506 号 (2002 年 10 月 18 日出願) ; 第 60 / 488, 590 号 (2003 年 7 月 18 日出願) 及び第 60 / 488, 323 号 (2003 年 7 月 18 日出願) に基づく優先権を主張し、前記各出願特許はその全体を本願に引用して援用する。仮出願第 60 / 377, 544 号に基づく優先権を主張している出願第 10 / 425, 421 号 (2003 年 4 月 29 日出願) 及び該被優先権主張仮出願も本願に引用して援用する。

【技術分野】

【0002】

本開示は形状記憶ポリマーに関し、更に詳しくは、ハード及びソフトセグメントの交互配列を有し、ナノ構造の多面体オリゴマーシルセスキオキサン (籠状シルセスキオキサン、polyhedral oligomeric silsesquioxane) ジオールを連鎖延長剤として使用して結晶質ハードセグメントを形成させた熱可塑性ポリウレタンに関する。本開示はまた、これらの熱可塑性ポリウレタンの製造法及びその用途にも関する。

【背景技術】

【0003】

形状記憶材料は、熱、光、又は蒸気などの環境刺激を引き金として、形状を一時的な凍結形状から永久的な形状に変換する能力を備えていることを特徴とする材料である。創造

10

20

30

40

50

的に使用されると、これらの現象は多様な用途に利用できる。形状記憶合金（SMA）と形状記憶ポリマー（SMP）はどちらも同様の熱刺激による形状記憶特性を示すが、それらの作用機構は極めて異なる。SMAの利点は、迅速な歪回復（1秒以内）、二方向性の可逆記憶を養成できる可能性（potential training）、及び低温でのオーステナイト相内で得られるはずの明らかな超弾性などである。これに対し、ポリマーのほうは、高度にコイル状の成分鎖に由来する形状記憶効果を内在する。このコイル状成分鎖は機械的作用によって集団的に伸長可能であり、そのエネルギーは T_g 又は T_m 以下に冷却することにより永久的に蓄えられうる（“形状固定”として知られる）。このポリマーサンプルは、後に臨界温度以上に加熱されると、機械的作用を行って応力のない状態に戻ることができる。すなわち、凍結鎖を可動化してコイル状態のエントロピーを回復する。SMAと比較した場合、熱刺激性SMPは、（i）数百パーセントを超える歪でも回復可能な変形の大きさ；（ii）ポリマー化学の多様性による転移温度の調整の容易さ；及び（iii）低コストでの加工容易性、といった利点を有する。

10

【0004】

様々な用途、例えば医療機器及びメカニカルアクチュエータとして機能する異なる熱機械的性質を有する熱刺激性SMPは、すでに合成され特性分析されている。これらの材料は、室温での弾性率の範囲が、数GPaの貯蔵弾性率を有する硬質ガラス材料から数十MPaほどの低さの弾性率を有する軟質ゴムにまで及ぶ。その上、収縮（ゴム）弾性率は、最終用途によって規定されるとおり $0.5 < E < 10 \text{ MPa}$ の範囲に調整されている。そのような一例が化学的に架橋されたポリシクロオクテン（PCO）である。これは硬質の半結晶質ゴムで、 T_m を超えると、結晶化によって固定される一時的形状に弾性変形される。熱水に浸漬することによって、全体的変形の素早く完全な回復が達成される。このようなSMPは、仮特許出願第60/419,506号（2002年10月18日出願）、発明の名称「化学的に架橋されたポリシクロオクテン（Chemically Crosslinked Polycyclooctene）」に記載されている（前記特許出願の全体を本願に引用して援用する）。仮特許出願第60/377,544号（2002年5月2日出願）、発明の名称「注型可能な形状記憶ポリマー（Castable Shape Memory Polymers）」（前記特許出願の全体を本願に引用して援用する）には、調整可能な臨界温度とゴム弾性率を提供するより硬質のSMPが記載されている。これは、制御された T_g 及び注型加工を可能とする2種類のビニルモノマーから製造される熱硬化性ランダムコポリマーを用いている。そのようなコポリマーは、二官能性ビニルモノマー（架橋剤）で架橋され、架橋剤の濃度がゴム弾性率、さらに回復時の作業ポテンシャルを制御している。これらの材料は、形状記憶効果のほか注型可能でもあり、より複雑な形状への加工が可能となる。さらに、これらは光学的に透明であり、更なる用途にとっても有用性が高い。

20

30

【0005】

上記二例における化学架橋の使用は、可能な加工の種類を制限し、ネットワーク形成時の平衡形状を永久的に固定する。そこで、半結晶質ポリマーとアモルファスポリマーの混和性ブレンドの研究も、それらの持つ結晶性及び機械的性質に魅力があるため、集中的になされてきた。分子レベルで混和可能なこれらのブレンドの場合、広がりのない単一のガラス転移が形状記憶にとって重要な側面となる。さらにそのような混和性ブレンドでは、平衡結晶度（形状固定が行われる T_g 及び T_m 間のプラトー弾性率を制御する）も、ブレンド組成に応じて劇的及び系統的に変化する。これは、代替の形状記憶プラスチックへの明快な道筋を提供する。すなわち、室温での固定状態で比較的高い弾性率を有し、調整可能でシャープな転移を有し、ある融点を超える温度で永久形状を繰り返し再成形することが可能なSMPへの道筋である。これらのSMPブレンドは、仮特許出願第60/466,401号（2003年4月29日出願）、発明の名称「形状記憶特性を有するアモルファス及び半結晶質ポリマーのブレンド（Blends of Amorphous and Semicrystalline Polymers with Shape Memory Properties）」に記載されている（前記特許出願の全体を本願に引用して援用する）。

40

【0006】

50

二つのシャープな溶融転移点 $T_{m2} > T_{m1} > \text{室温}$ を有し、二つの融点の差が少なくとも 20°C であるミクロ相分離半結晶質熱可塑性ポリマーも、 T_{m2} を超える温度での溶融加工と、流動状態における応力緩和による平衡形状の反復リセットの利点を提供する形状記憶の良好な候補である。この種の SMP に含まれるそのようなポリマーの過去の代表例は従来のポリウレタンで、そのソフトドメインは低融点（しかし T_{g1} より高い）を有するガラス質又は半結晶質であり、ハードドメインは加工時にのみ超過する高い融点を特徴とする。

【0007】

開示の目的

本開示の目的は、ハイブリッドポリウレタンを含む形状記憶ポリマーを提供することである。 10

【0008】

本開示の別の目的は、室温での固定状態で中程度の調整可能な弾性率を有し、調整可能でシャープな転移を有し、ある融点を超える温度でその永久形状を繰り返し再成形することが可能な形状記憶ポリマーを提供することである。

【0009】

本開示の別の目的は、シャープで調整可能な転移温度、転移温度を超える温度で調節可能な剛性、及び POSS ドメインの融点を超える温度で熱加工性が明白なハイブリッドポリウレタン SMP を提供することである。

【0010】

本開示のさらに別の目的は、回復温度で優れた形状回復効果を有し、収縮力が POSS の組成に応じて調節可能なハイブリッドポリウレタン SMP を提供することである。 20

【0011】

本開示のなお更なる目的は、生体適合性があり、医療機器及びインプラントとして使用できるハイブリッドポリウレタンを提供することである。

【0012】

本開示のさらに別の目的は、そのようなハイブリッドポリウレタンの合成法である。

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【0013】

広く言えば、本開示は、(A) ポリオール、(B) 連鎖延長剤のジヒドロキシ末端 POSS 及び (C) ジイソシアネートを反応させることによるハイブリッドポリウレタン SMP の製造法を提供する。POSS は多面体シルセスキオキサジオールを意味する。ポリオール (A) は、ポリエチレングリコール (PEG)、ポリカプロラクトン (PCL)、ポリシクロオクテン (PCO)、トランス-1, 4-ブタジエン、トランスイソプレン、ポリノルボルネンジオール及びポリメタクリレートコポリマーであり得、連鎖延長剤 (B) は、TMP シクロペンチルジオール-POSS、TMP シクロヘキシルジオール-POSS、TMP イソブチルジオール-POSS、トランス-シクロヘキサンジオールシクロヘキサン-POSS、又はトランスシクロヘキサンジオールイソブチル-POSS であり得、そしてジイソシアネート (C) は、多数のジイソシアネートから選ぶことができ、好ましくは 4, 4'-ジフェニルメチレンジイソシアネート (MDI) である。ハイブリッドポリウレタン SMP の合成に使用するのに適切なその他のジイソシアネート (C) は、トルエン-2, 4-ジイソシアネート (TDI)、トルエン-2, 6-ジイソシアネート、ヘキサメチレン-1, 6-ジイソシアネート (HDI)、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート (MDI)、イソホロンジイソシアネート (IPDI)、及び水素化 4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート (H12MDI) などである。 30 40

【0014】

ポリオールは半結晶質であり、好ましくは、ポリエチレングリコール (PEG)、ポリカプロラクトン (PCL)、ポリシクロオクテン (PCO)、トランス-1, 4-ブタジエン、トランスイソプレンから選ばれうるか、又はアモルファスであってもよく、その場 50

合、それはポリノルボルネンジオール及び／又はポリメタクリレートコポリマーであり得る。

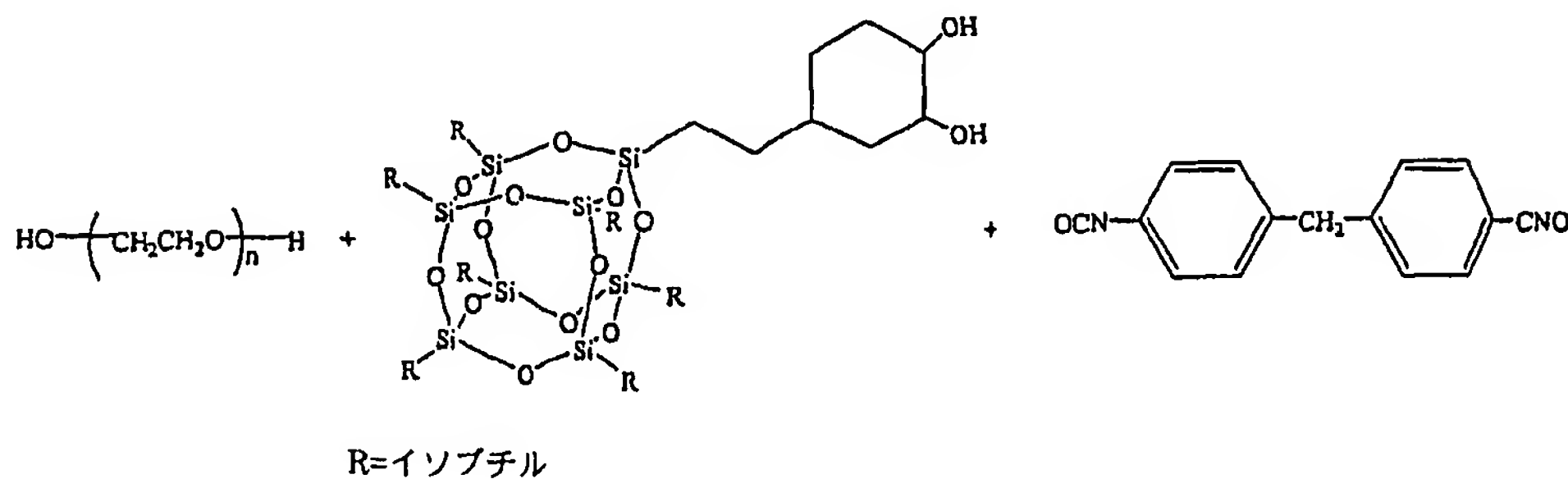
【0015】

ハイブリッドポリウレタンSMPの製造法及びそれによって製造される新規ハイブリッドポリウレタンを以下の非制限的反応スキームに示す。

【0016】

スキーム1

【化1】



10

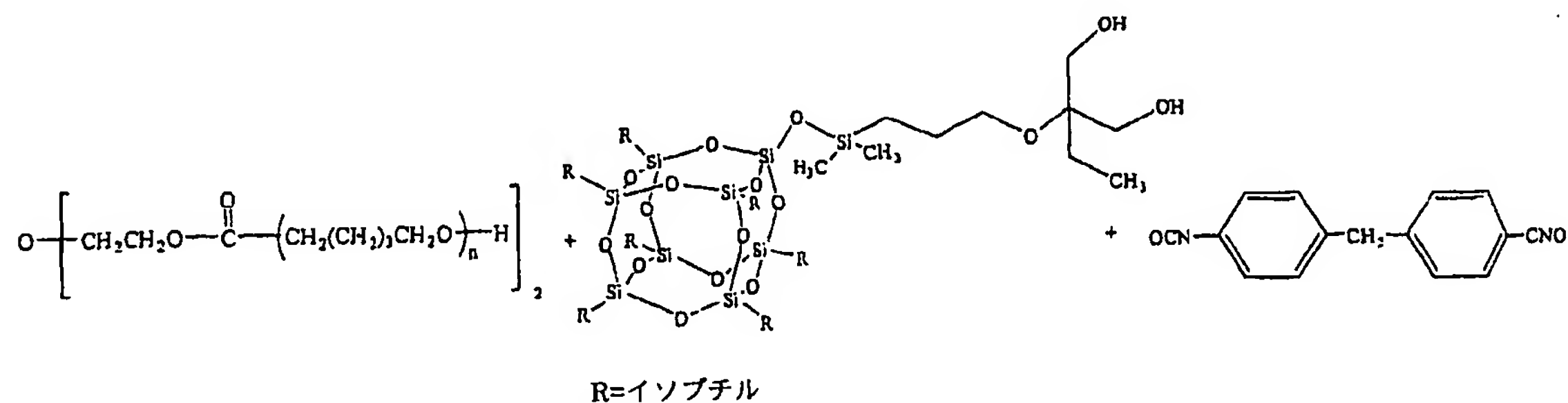
このスキームは、ポリオールとしてポリエチレングリコール、連鎖延長剤としてTMPシクロヘキシルジオール-P-O-S-Sを用い、トルエン中で4,4'-ジフェニルメチレンジイソシアネートと反応させるTPUの合成例を示す。

20

【0017】

スキーム2

【化2】



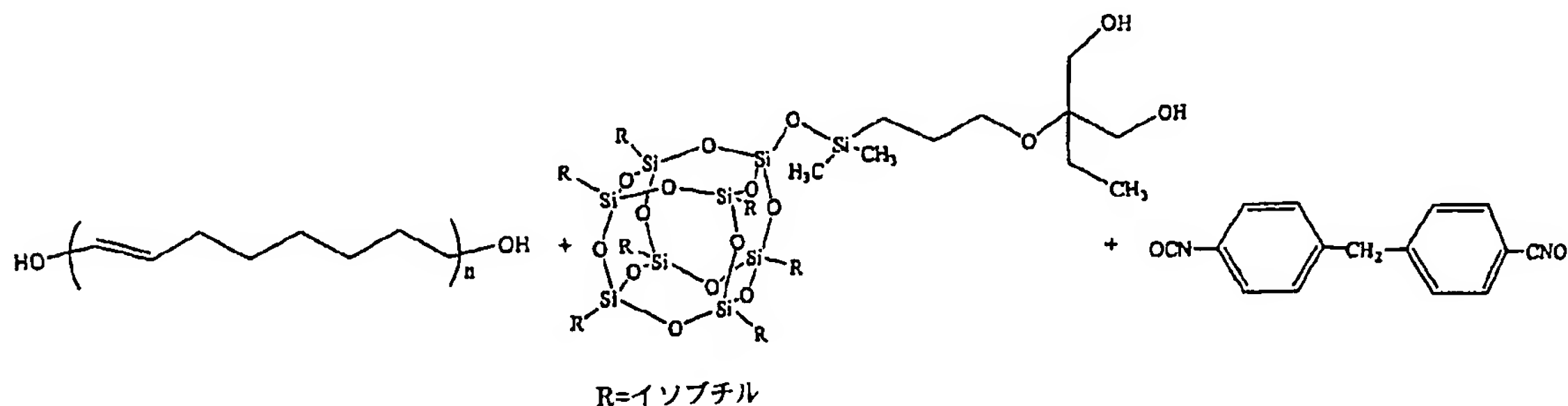
30

このスキームは、ポリオールとしてポリカプロラクトンジオール、連鎖延長剤としてTMPイソブチルジオール-P-O-S-Sを用い、4,4'-ジフェニルメチレンジイソシアネートと反応させるTPUの合成例を示す。

【0018】

スキーム3

【化3】



40

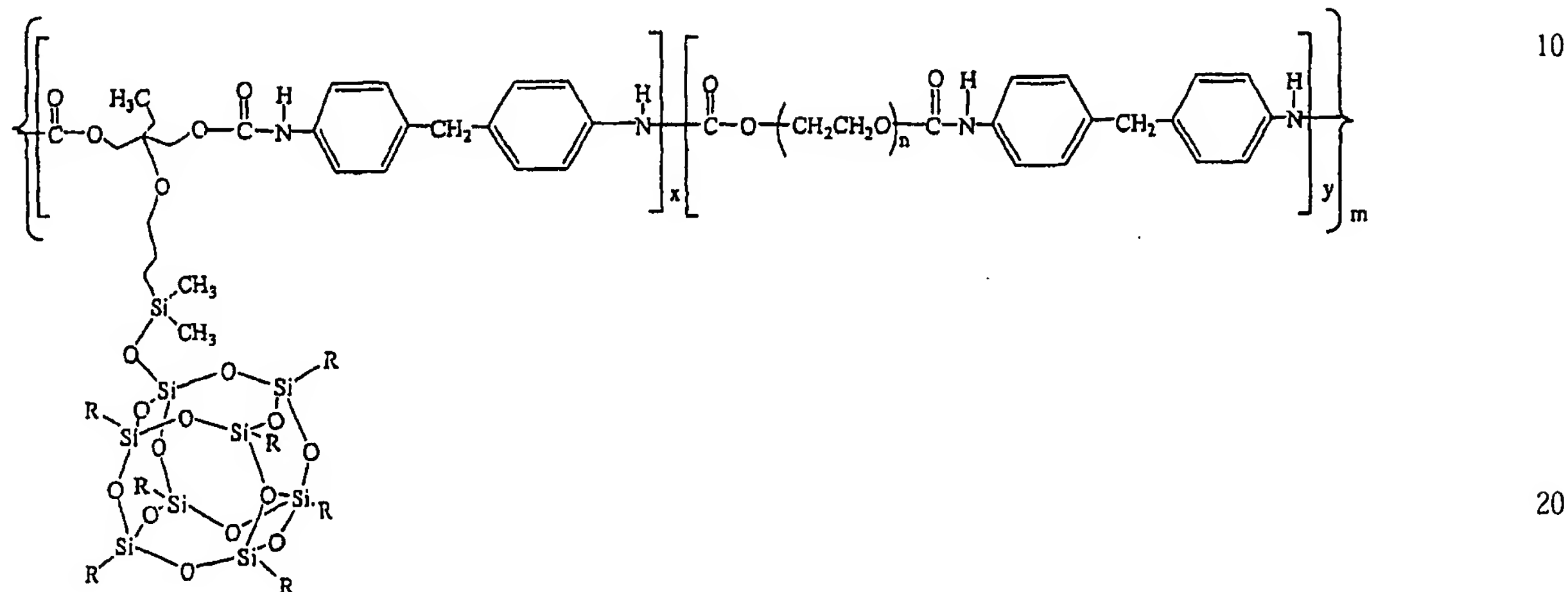
50

このスキームは、ポリオールとしてポリシクロオクテン、連鎖延長剤としてTMP イソブチルジオール-P OSSを用い、4, 4'-ジフェニルメチレンジイソシアネートと反応させるTPUの合成例を示す。

【0019】

スキーム1に従って製造された、PEGジオールを配合したP OSSベースのTPUの一般式は以下の通りである。該ポリマーは、X/Yの比率（1～20）、ポリオールの重合度（ $1 < n < 1000$ ）、及び総重合度 $2 < m < 100$ に系統的な変動を可能にする。

【化4】



本ハイブリッドポリウレタンは、シャープで調整可能な転移温度、それらの転移温度を超える温度での調節可能な剛性、及びP OSSドメインの融点を超える温度での熱加工性を示す。該ハイブリッドポリウレタンは、回復温度での優れた形状回復効果、及びP OSSの組成に応じて調節可能な収縮力も示す。それらは、本開示物（PEGの実施態様の場合）が熱だけでなく水分（液体又は蒸気）によっても回復を誘発されうるという点で、他の形状記憶ポリマーとは異なる特有の性質も有する。熱誘発機構の場合、使用される成分の比率によって30℃～60℃の範囲及び（特に）定常状態（平衡）結晶度を達成するための熱アニーリングが重要である。回復は、転移温度より20℃高く加熱されると数秒以内に達成できる。該材料の追加の利点は、該材料が室温で硬質であること、該ポリマーは一般的に生体適合性があり、場合によっては生分解性であるので、医療機器及びインプラントとして使用できることなどである。該生成物は、用途の要件に応じて任意の色に染色したり、X線（又はd線）ラジオグラフィーに対して放射線不透過性にすることもできる。

【0020】

前述のいずれのハイブリッドポリウレタンポリマーも、例えば、窒化ホウ素、シリカ、二酸化チタン、モンムリナイト(montmullinite)、粘土、ケブラー、ステープル、窒化アルミニウム、バリウム及びオキシ炭酸ビスマスのナノ粒子を充填してもよい。粘土及びシリカは、例えばプラスチックの弾性率を増大するのに使用できる。分散剤及び／又は相溶化剤は、例えばポリマーのブレンディング及びポリマーとフィラーのブレンディングを改良するために使用できる。分散剤及び／又は相溶化剤は、例えば、ACRAWAX（登録商標）（エチレンビスステアラミド）、ポリウレタン及びELVALOY（登録商標）（アクリル官能基化ポリエチレン）などである。ポリマーは、電子線、UV、γ線、x線のような放射線の印加、又は熱活性化化学架橋技術によって架橋できる。放射線技術は、架橋を達成するのにポリマーを典型的には実質的に加熱する必要がないという利点を提供する。電子線の場合、約200～300、例えば250キログレイの暴露で典型的には十分な架橋が提供される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0021】

異なる組成を有する熱可塑性ポリウレタンを、上記スキームを用いてワンステップ縮合重合によって合成した。溶媒としてトルエンを、触媒としてジブチル錫ジラウレートを使用した。反応を窒素下で2時間90℃に維持し、次いで室温に冷却し、ヘキサン中に析出させた。生成物を完全に乾燥させ、トルエン中に溶解して流延フィルム用の10wt%溶液を製造した。サイズ排除クロマトグラフィーから得たこのシリーズのサンプルの分子量及び分子量分布を表1にまとめた。

【0022】

【表1】

10

ポリオール（PEG）ブロック長10000g/molを有するPOSSベースのポリウレタンの分子量及び分子量分布

試料	Mn (g/mol)	Mw/Mn
PEG:POSS = 1:3	47,400	1.42
PEG:POSS = 1:4	48,800	1.44
PEG:POSS = 1:6	54,000	1.54
PEG:POSS = 1:8	49,200	1.30

20

30

異なる組成のポリウレタンサンプルを示差走査熱量測定法（TA Instruments DSC 2920）で特性分析した。全てのサンプルとも同一条件下で特定した。各サンプルにつき、加熱及び冷却速度10℃/分で2回のスキャンを実施した（図2）。このシリーズのポリウレタンは二つの融点を示すことが観察された。一つは $45 < T_{m1} < 50$ ℃の範囲で、PEG“ソフトブロック”の融点に対応する。もう一つの溶融転移は $110 < T_{m2} < 130$ ℃の範囲に現れ、POSSで強化されたハードセグメント相の融点に対応する。ポリオール：連鎖延長剤のモル比が減少すると、ソフトセグメントの融点は低い値にシフトし、融点ピークがブロードになるのが観察されるが、ハードセグメントの融点は高い値にシフトし、融点ピークがシャープになるのが観察される。この結果は、PEG:POSSの比率が減少すると、得られるブロックコポリマーは総体的PEG含有量が減少するので、これが直接PEGブロックのサイズ及び結晶化の完成に影響するためと説明できる。従って、融点は低い値に移動し、ピークはブロードになる。これに対し、ブロックコポリマー中のPOSSの含有量は増加することになるため、ハードセグメントはより明白に凝集し、より大きくより完全な結晶が形成される。従って、ハードセグメントの融点は高い値に移動し、ピークはシャープになる（図2）。

40

【0023】

形成されたポリウレタンの乾燥フィルムを細片に切断し、一時的形状固定とその後の回復、すなわち形状記憶について試験した。例えば、サンプルをまずホットステージ上で65℃に加熱した。この温度は第一の転移温度より十分高いが、POSS豊富相の弾性ネットワークの溶融を回避するに足る低さである。次に、これをある伸び率にまで引張り、室

50

温に冷却した。変形された形状は室温で固定された。最後に変形サンプルをホットプレート上で再度65℃に加熱したところ、サンプルは完全に元の長さに数秒以内に復元するのが観察された。形状回復の刺激として水を使用した場合も同様の現象が観察されたが、サンプルは二次的に膨潤して強靱なヒドロゲルを形成した。

【0024】

本開示のハイブリッドポリウレタンは、以下の用途に使用できる。

- a. 医療用（ヒューマンヘルスケア用）ステント、パッチ及びその他のインプラント
- b. 調節可能な形状と高剛性（硬直性）を要求される外科用ツール
- c. パーソナルケア用品（食器類、ブラシなど）及びハードウェアツールハンドルなど、自由に形状を調節できる構造的道具
- d. 自己回復プラスチック
- e. 医療機器（へこんだパネルは加熱又は溶剤との可塑性によって修復される）
- f. 薬物送達マトリックス
- g. 高強力熱可塑性（非架橋）高吸収性ヒドロゲル
- h. 塗料、洗剤及びパーソナルケア製品用の水性流動変性剤
- i. 成形、複製、ラピッドプロトタイピング、歯科及びフィギュア印刷用の印象材
- j. 玩具
- k. 情報蓄積用可逆的エンボス加工
- l. 温度及び湿度センサ
- m. 安全バルブ
- n. 熱収縮テープ又はシール
- o. 熱制御継手及びファスナー
- p. ラージストレイン、ラージフォースアクチュエータ
- q. コーティング、接着剤
- r. 繊維、衣服

【0025】

本開示の形状記憶ポリマーは、その低発熱性、高い生体適合性、並びに特有の機械的性質のために、特に医用生体材料に適している。本開示によれば、該形状記憶ポリウレタンは、一つのセグメントの融点が生物医学用に有用な温度範囲内：37～50℃に入るように配合された。

【0026】

本開示は、室温での固定状態で中程度の調整可能な弾性率を有し、調整可能でシャープな転移を有し、ある融点を超える温度でその永久形状を繰り返し再成形することが可能な、ポリオールと、POSS連鎖延長剤と、ジイソシアネートとをワンステップで反応させることによって形成された熱可塑性ポリウレタン形状記憶ポリマーを含む有益な形状記憶ポリマーを提供する。

【0027】

本開示のポリマー及び加工法をその特定の例示的实施態様を参照しながら説明してきたが、本開示はそのような例示的实施態様に限定されない。それどころか、当業者には容易に分かるとおり、本開示の教示は、本開示の精神又は範囲にもとることなく、多くの実施及び／又は用途に対応可能である。実際、特定のポリマー、ポリマー比率、加工条件、及び最終用途の選択において修正及び／又は変更がこれによって考えられ、そのような修正及び／又は変更も特許請求の範囲に記載の本発明の範囲に含まれる。

【図面の簡単な説明】

【0028】

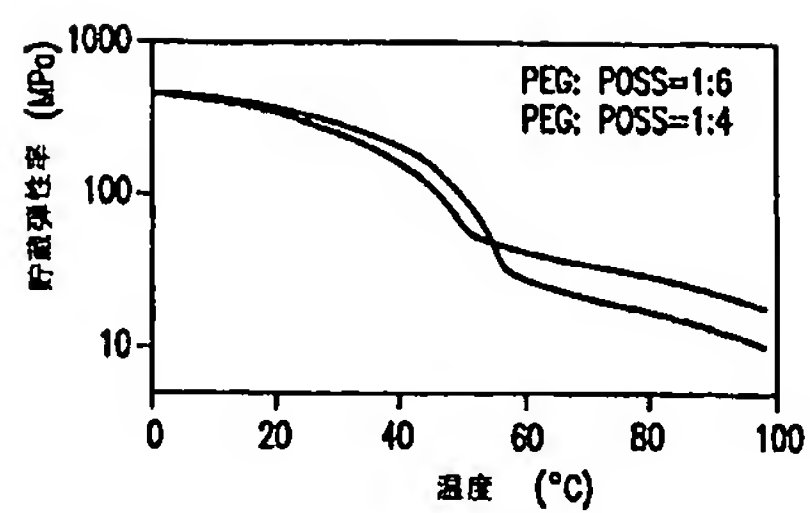
【図1】PEG：POSSのモル比がそれぞれ1：6、1：4のTMP POSSベースの熱可塑性ポリウレタン（TPU）のDMAプロットを示すグラフである。

【図2】異なるPEG：POSSのモル比を有するTMP POSSベースのTPUのDSCの結果を示すグラフである。

【図3】応力-歪の測定に使用した装置を示す図である。

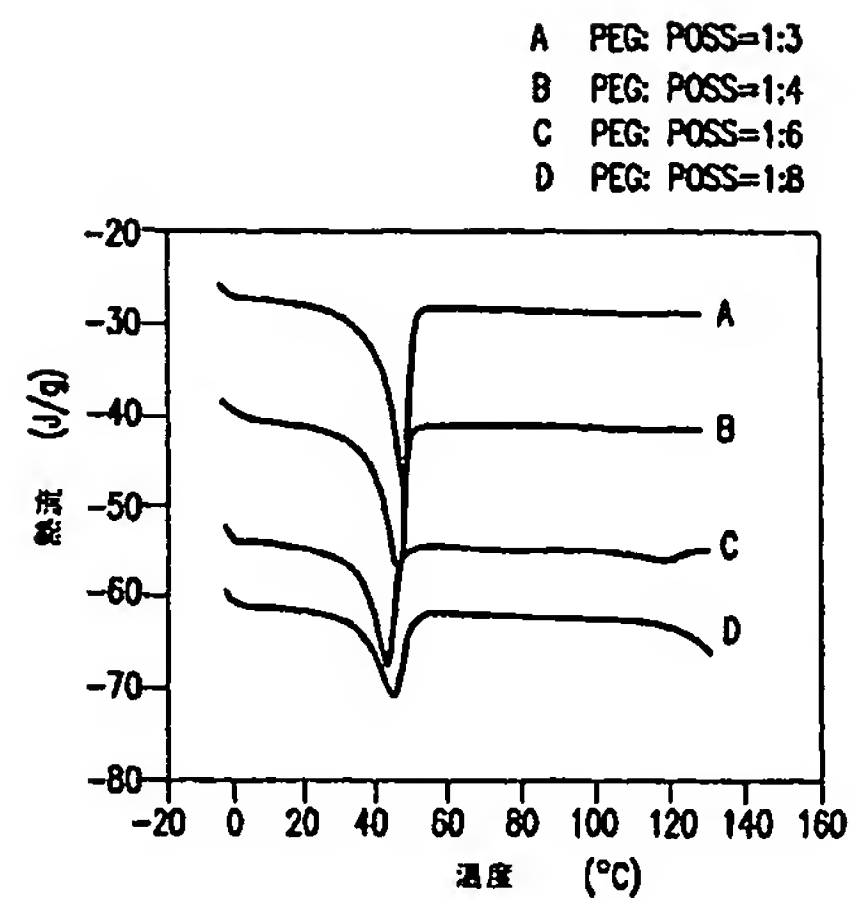
【図4】TMP POSSベースのTPU（PEG：POSS＝1：6）の応力－歪のプロットを示すグラフである。

【図1】



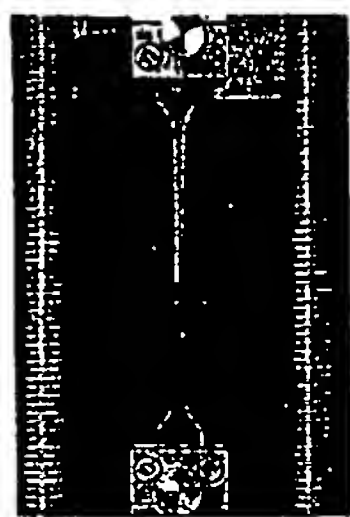
PEG:POSSのモル比がそれぞれ1:6、1:4のTMP POSSベースのTPUのDMAプロット。
45～47℃付近で転移温度が観察された。
物理的に架橋されたポリマーに対応する典型的なプラトーも観察された。

【図2】



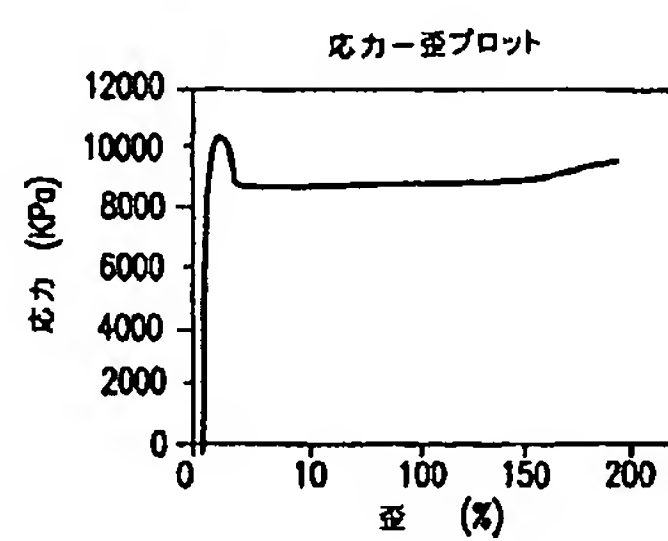
異なるPEG:POSSのモル比を有するTMP POSSベースのTPUのDSCの結果。
二つの融点ピークが観察でき、ソフト及びハードセグメント間のミクロ相分離を示している。

【図 3】



ASTM標準に従ったTMP POSSベースのTPU(PEG:POSS=1:6)の応力-変形実験。
ダンベル形状のサンプル(狭い部分の長さ9.42mm、グリップ間の距離25.5mm、
及び厚さ0.355mmを有する)を室温、1mm/分で引張った。

【図 4】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/US 03/32059

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08G18/38 C08G18/61

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 01/07499 A (ELASTOMEDIC) 1 February 2001 (2001-02-01) page 3, line 8 - page 13, line 18; claims 1-8	1
A	FU ET AL: "Structural Development during deformation of Polyurethane containing polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS) molecules" POLYMER, vol. 42, 2001, pages 599-611, XP0004216943 NL abstract	1
A	EP 0 422 693 A (THORATEC LABORATORIES) 17 April 1991 (1991-04-17) page 2, line 28 - page 4, line 24; claims 1,2	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *B* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 April 2004

Date of mailing of the international search report

21/04/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 6818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-5016

Authorized officer

Bourgonje, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/US 03/32059

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0107499	A	01-02-2001	WO 0107499 A1	01-02-2001
			AU 5797400 A	13-02-2001
			BR 0012571 A	16-04-2002
			CA 2380706 A1	01-02-2001
			CN 1361799 T	31-07-2002
			EP 1203038 A1	08-05-2002
			JP 2003505562 T	12-02-2003
			US 2002161114 A1	31-10-2002
EP 0422693	A	17-04-1991	EP 0422693 A2	17-04-1991
			AT 124072 T	15-07-1995
			AU 5302086 A	29-07-1986
			DE 3650342 D1	27-07-1995
			EP 0211851 A1	04-03-1987
			JP 62501778 T	16-07-1987
			US 5506300 A	09-04-1996
			WO 8603980 A1	17-07-1986
			US 5814705 A	29-09-1998

フロントページの続き

(31)優先権主張番号 60/488,323
(32)優先日 平成15年7月18日(2003.7.18)
(33)優先権主張国 米国(US)
(31)優先権主張番号 60/488,590
(32)優先日 平成15年7月18日(2003.7.18)
(33)優先権主張国 米国(US)

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT, BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HU,IE,IT,LU,MC,NL,PT,RO,SE,SI,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA, GN,CQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BC,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ, EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MC,MK,MN,M W,MX,MZ,NO,NZ,OM,PH,PL,PT,RO,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 ジイー キング
アメリカ合衆国 コネチカット コベントリー マウンテン リッジ ドライブ 120
(72)発明者 リュ チャンデン
アメリカ合衆国 コネチカット ストアーズ ノースウッド ロード 1 アpartment 11
4

F ターム(参考) 4J034 BA06 BA08 CA01 CB02 CB03 CC01 CC39 CC46 CC54 CD15
DB04 DB07 DC07 DC12 DC34 DC35 DC37 DC38 DC42 DC50
DF12 DG01 DM02 DN03 DP03 DP18 GA08 GA62 HA01 HA07
HC03 HC12 HC17 HC22 HC46 HC52 HC61 HC64 HC67 HC71
HC73 JA02 JA14 KA01 KB02 KC17 KD02 QB19 RA02 RA07
RA08